# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

22. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 4月 2日

REC'D 13 MAY 2004

出 願 番 号 Application Number: 特願2003-098866

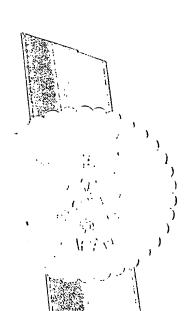
WIPO PCT

[ST. 10/C]:

[JP2003-098866]

出 顯 人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

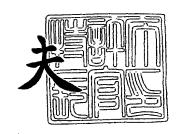


# PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

P240033

【提出日】

平成15年 4月 2日

【あて先】

特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】

B60C 9/00

【発明の名称】

ゴム付き繊維材料及び空気入りタイヤ

【請求項の数】

4

【発明者】

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 ブリヂス 【住所又は居所】

トン 技術センター内

【氏名】

滝村 護

【特許出願人】

【識別番号】

000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】

100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】

杉村 興作

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

074997

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

要

【プルーフの要否】



明細書

【発明の名称】 ゴム付き繊維材料及び空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

空気入りタイヤのベルト補強層に用いられるゴム付き繊維材料で 【請求項1】 あって、

前記ゴム付き繊維材料が

下記式(I):

【化1】

$$\begin{array}{c|c} \hline & C & -A \\ \hline & O \end{array} \qquad --- \qquad (1)$$

(式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の 部分であり、各繰り返し単位において同一でも異なっていてもよい)

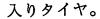
で表される繰り返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆し ているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5MPa以 上で、かつ5. 5MPa以下の100%伸長時モジュラスを有しており、前記コ ーティングゴムが60%以上の反発弾性率を有することを特徴とするゴム付き繊 維材料。

前記 [化1] 中のAがエチレン基である請求項1記載のゴム付き 【請求項2】 繊維材料。

【請求項3】 ベルト補強層を備える空気入りタイヤであって、

前記ベルト補強層が前記 [化1] で表される繰り返し単位から実質的になるポ リケトンの繊維と前記繊維を被覆するコーティングゴムとからなり、前記コーテ ィングゴムが、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モ ジュラスを有しており、前記コーティングゴムが60%以上の反発弾性率を有す ることを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項4】 前記空気入りタイヤが乗用車用タイヤである請求項3記載の空気



### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリケトンの繊維とコーティングゴムとからなるベルト補強層用の ゴム付き繊維材料に関し、特に、本発明は、かかるゴム付き繊維材料からなるベ ルト補強層を備える空気入りタイヤに関する。

### [0002]

### 【従来の技術】

現在、乗用車用ラジアルタイヤのベルト層には、主に角度付きスチールベルトを少なくとも2枚以上用いる。また、走行時の安定性確保、中でも高速時におけるベルト層の剥離(特に、ベルト層端部で顕著に起こる剥離)を防止し、耐久性を向上させるために、キャップ・レイヤ構造を採用することは一般的である。

### [0003]

キャップ・レイヤとは、タイヤ円周方向に連続して螺旋状に巻回すること等により形成されるプライのことをいい、ベルト補強層と称されることがある。「キャップ・レイヤ」は、以下、「ベルト補強層」と称する。

# [0004]

ベルト補強層のコード材質としては、ナイロンがおおむね使われてはいるが、 近年の新品購入時の部品 (Original Equipment: OE) の要求特性から、ナイロ ンは適切ではない。特に、ロードノイズ、フラットスポットの低減、あるいは前 述の高速走行時におけるベルト層端部の迫出し性の不良が挙げられており、これ らの改善が求められている。

# [0005]

それらの改善策として、ポリケトン繊維をベルト補強層に適用することが提案されている。ポリケトン繊維は、ナイロンに比べて高弾性であり、かつガラス転移点 (Tg) がないので、ロードノイズ及びフラットスポットの低減、或いは追出し抑制効果が期待できる(例えば、特許文献1及び2参照)。

# [0006]

### 【特許文献1】

特開2000-142025号公報

### 【特許文献2】

特開2001-334811号公報

#### [0007]

# 【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、上記従来例には、以下の問題が生じる虞があることを見出した。 ナイロンをベルト補強層に用いる際のコーティングゴムを、ポリケトン繊維で もそのまま組み合わせる場合、ポリケトン繊維を用いることで迫出し抑制には効 果があるものの、ゴム〜コード界面における剛性段差が大きくなり、応力集中を 招くことから、高速耐久性(HSPドラムレベル)に関して、大幅なHSPドラムアップまでには繋がらないのである。

### [0008]

本発明の課題は、上記問題点を解決するため、ポリケトンの繊維とそれを被覆するコーティングゴムとの間の剛性バランスやロス特性等を適正化することである。

## [0009]

# 【課題を解決するための手段】

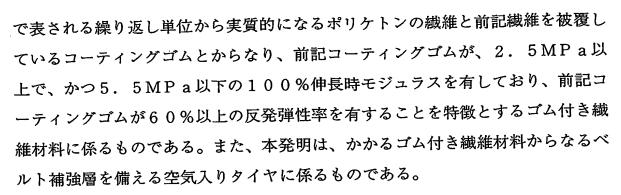
本発明は、空気入りタイヤのベルト補強層に用いられるゴム付き繊維材料であって、前記ゴム付き繊維材料が

# 下記式(I):

### 【化2】

$$-\left(\begin{array}{c} C \\ C \\ O \end{array}\right) - - - \quad (I)$$

(式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の部分であり、各繰り返し単位において同一でも異なっていてもよい)



# [0010]

本発明は、ポリケトンの繊維を被覆しているゴムの物性を 2.5 MP a 以上で、かつ 5.5 MP a 以下の 100 % 伸長時モジュラス(以下、「100 % 伸長時モジュラス」を、単に、「 $M_{100}$ 」と称する。)の所定範囲に規定し、このようにして形成されるゴム付き繊維材料をベルト補強層に適用することによって、高速耐久性に優れた空気入りタイヤが得られるという知見に基づくものである。

# [0011]

本発明者は、乗用車用ラジアルタイヤ用ベルト補強層の材質として、ポリケトンの繊維を使用する場合のコーティングゴムについて、その物性を検討した。

# [0012]

その結果、本発明者は、コーティングゴムの物性を所定範囲内に規定することによって、ナイロンをベルト補強層に用いる際のコーティングゴムとは異なり、ポリケトンの繊維から成るコードとゴムとの界面における剛性段差が小さくなり、応力集中が抑制され、大幅なドラムアップに繋がることを突き止め、本発明に至った。

# [0013]

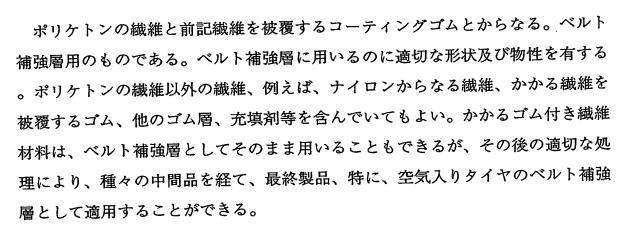
本発明では、高弾性率かつ高ロスのポリケトンの繊維に、所定の高弾性率かつ 低ロスのコーティングゴムを適用することにより、ポリケトンの繊維/ゴムの剛 性バランスやロス特性に著しく優れたゴム付き繊維材料を得ることができる。

# [0014]

# 【発明の実施の形態】

本発明の実施をする形態について説明する。

# (1) ゴム付き繊維材料



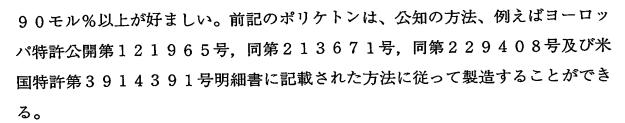
### [0015]

### (2) ポリケトンの繊維

該ポリケトンは、分子中にCO単位(カルボニル基)とエチレン性不飽和化合物由来の単位とが配列された交互共重合体、即ち、高分子鎖中で各CO単位の際に、例えばエチレン単位等のオレフィン単位が一つずつ位置する構造である。また、該ポリケトンは、一酸化炭素と特定のエチレン性不飽和化合物一種との共重合体であってもよく、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物二種以上との共重合体であってもよい。式(I)中のAを形成するエチレン性不飽和化合物としては、エチレン、プロピレン、プテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、スチレン等の不飽和炭化水素化合物、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ビニルアセテート、ウンデセン酸等の不飽和カルボン酸又はその誘導体、更にはウンデセノール、6ークロロヘキセン、Nービニルピロリドン、及びスルニルホスホン酸のジエチルエステル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、特にポリマーの力学特性や耐熱性等の点から、エチレン性不飽和化合物としてエチレンを主体とするものを用いたポリケトンが好ましい。

# [0016]

エチレンと他のエチレン性不飽和化合物とを併用する場合、エチレンは、全エチレン性不飽和化合物に対し、80モル%以上になるように用いるのが好ましい。80モル%未満では得られるポリマーの融点が200℃以下になり、得られる有機繊維コードの耐熱性が不充分となる場合がある。有機繊維コードの力学特性や耐熱性の点から、エチレンの使用量は、特に全エチレン性不飽和化合物に対し



#### [0017]

本発明にかかる有機繊維コードに用いられるポリケトンの重合度は、m-クレ ゾール中、60 ℃で測定した溶液粘度が  $1.0 \sim 10.0 \, \mathrm{dL/g}$  の範囲にある のが好ましい。溶液粘度が  $1.0 \, \mathrm{dL/g}$  未満では、得られる有機繊維コードの 力学強度が不充分となる場合があり、コードの力学強度の観点から、溶液粘度が  $1.2 \, \mathrm{dL/g}$  以上であるのが更に好ましい。一方、溶液粘度が  $10.0 \, \mathrm{dL/g}$  な超えると、繊維化時の溶融粘度や溶液粘度が高くなりすぎて紡糸性が不良と なる場合があり、紡糸性の観点から、溶液粘度が  $5.0 \, \mathrm{dL/g}$  以下であるのが 更に好ましい。繊維の力学強度及び紡糸性などを考慮すると、溶液粘度は  $1.3 \sim 4.0 \, \mathrm{dL/g}$  の範囲が特に好ましい。

## [0018]

上記ポリケトンの繊維化方法は、特に限定されないが、一般的には溶融紡糸法 又は溶液紡糸法が採用される。溶融紡糸法を採用する場合には、例えば特開平1 -124617号公報に記載の方法に従って、ポリマーを通常、融点より20℃ 以上高い温度、好ましくは融点より40℃程度高い温度で溶融紡糸し、次いで、 通常、融点より10℃以下低い温度、好ましくは融点より40℃程度低い温度に おいて、好ましくは3倍以上の延伸比で、更に好ましくは7倍以上の延伸比で延 伸処理することにより、容易に所望の繊維を得ることができる。

# [0019]

一方、溶液紡糸法を採用する場合、例えば特開平2-112413号公報に記載の方法に従って、ポリマーを例えばヘキサフルオロイソプロパノール, m-クレゾール等に0.25~20質量%、好ましくは0.5~10質量%の濃度で溶解させ、紡糸ノズルより押し出して繊維化し、次いでトルエン, エタノール, イソプロパノール, n-ヘキサン, イソオクタン, アセトン, メチルエチルケトン等の非溶剤浴、好ましくはアセトン浴中で溶剤を除去、洗浄して紡糸原糸を得、

さらに(融点-100°C)~(融点+10°C)、好ましくは(融点-50°C)~ (融点)の範囲の温度で延伸処理することにより、所望のフィラメントを得ることができる。また、このポリケトンには、熱,酸素等に対して十分な耐久性を付与する目的で酸化防止剤を加えることが好ましく、また必要に応じて艶消し剤, 顔料,帯電防止剤等も配合することができる。

## [0020]

### (3) コーティングゴム

ポリケトンの繊維(以下、単に「PK繊維」と称する。)を被覆しているゴムである。かかるコーティングゴムは、2.5MP a以上で、かつ5.5MP a以下の $M_{100}$ を有する。かかる範囲の $M_{100}$ より上でも下でも、PK繊維とコーティングゴムとの剛性段差の影響がでて、繊維とゴムとの界面のセパレーション性(例えば、HSPドラムにて検出することができる。)が悪くなる。

# [0021]

かかるコーティングゴムは、PK繊維と同程度の高弾性率で、かつPK繊維に比べ低ロスである。かかる高弾性率で、かつ低ロスのコーティングゴムは、ゴム付き繊維材料として、PK繊維/ゴムの剛性バランス及びロス特性を適正化することができる。コーティングゴムは、好ましくは、60%以上の反発弾性率(Resilience)を有する。

# [0022]

コーティングゴムは、PK繊維を被覆する限り、種々の形状からなることができる。代表的には、被膜、シート等である。

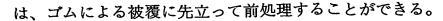
# [0023]

コーティングゴムは種々のゴム組成物からなることができる。かかるゴム組成物は、ゴム成分に対し、必要に応じて、種々の添加剤が配合されたものである。 代表的には、かかるゴム組成物は加硫処理された加硫ゴム組成物である。

# [0024]

# (4)被覆

上述のコーティングゴムが形成されるように行う。PK繊維は、ゴム組成物を 用いて、浸漬、塗布、貼り合わせ等の公知の方法に従って被覆される。PK繊維



### [0025]

被覆後に得られる被覆PK繊維は、所定物性のコーティングゴムが形成されるように、任意の後処理を行うことができる。非加硫のゴム組成物が被覆されている場合には、その後に加硫処理を行うことができる。

### [0026]

#### (5)ベルト補強層

PK繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなる。かかるベルト補強層は、上述のゴム付き繊維材料からなることができる。ベルト補強層は空気入りタイヤの所定位置に配置される。

#### [0027]

上述のような非加硫のゴム組成物を用いる場合、ベルト補強層用のゴム付き繊維材料は、空気入りタイヤの所定位置において上述の被覆 P K 繊維を加硫することによって得ることができる。

## [0028]

ベルト補強層は、上述のコーティングゴムの物性が損なわれない限り、種々の PK繊維の形状、配置、被覆形態等を有することができる。

### [0029]

# (6) 空気入りタイヤ

上述のベルト補強層を備える。ベルト補強層の配置等は、公知の空気入りタイヤのように種々に設定することができる。かかる空気入りタイヤには、乗用車用タイヤ、安全タイヤ、重荷重用タイヤ等の種々のタイヤが含まれる。

# [0030]

#### 【実施例】

以下、本発明を、実施例に基づいて詳細に説明する。

#### (実施例1)

表 1 に示すコードとコーティングゴムとからなるベルト補強層用ゴム付き繊維材料を製造する。コード材質は P K 繊維であり、コード構造は 1670/2 d t e x であり、コーティングゴムは 3.0 M P a の M 100 及び 70% の 反発弾性

率を有する。なお、コーティングゴムの $M_{100}$ 及び反発弾性率は、それぞれ、 JIS-K-6251-1993及びJIS-K-6255-1996に従って 測定する。

## [0031]

#### (実施例2)

実施例1において、コーティングゴムの $M_{100}$ 及び反発弾性率を、それぞれ、5.0MPa及び72%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

### [0032]

#### (比較例1)

実施例1において、コード材質をナイロンに変え、コード構造を1400/2 d t e x に変え、コーティングゴムの $M_{100}$ 及び反発弾性率を、それぞれ、2 . 0 MP a 及び60%に変える以外は、実施例1 と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

# [0033]

### (比較例2)

比較例1において、コーティングゴムの $M_{100}$ 及び反発弾性率を、それぞれ、3.0 MP a 及び70%に変える以外は、比較例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

# [0034]

#### (比較例3)

実施例1において、コーティングゴムの $M_{100}$ 及び反発弾性率を、それぞれ、20MPa及び60%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

# [0035]

#### (比較例4)

実施例1において、コーティングゴムの反発弾性率を55%に変える以外は、 実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

# [0036]



実施例1において、コーティングゴムのM<sub>100</sub>及び反発弾性率を、それぞれ、6.0MPa及び65%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

### [0037]

#### (性能評価)

実施例1及び2、及び比較例1~5で得られる各ゴム付き繊維材料をベルト補 強層用として乗用車用タイヤに適用し、ベルト層端部迫出し量、及び高速耐久性 を評価する。結果を表1に示す。

# ベルト層端部迫出し量:

タイヤサイズ;195/65R14、タイヤ内圧:200kPa及びリムサイズ:<math>6J-14を適用した試作タイヤを、150km/hの速度で走行させ、ショルダー領域の(高速変形)迫出し量を測定して求める。比較例1の迫出し量を指数100とし、迫出し量低減方向(良方向)で指数100以上になるように算出する。

#### 高速耐久性:

上記と同様の試作タイヤを、150km/hの速度で30分間走行させ、故障が無ければ速度を6km/hずつ上げていき、故障が発生した時点で試験を打ち切る。比較例1の故障発生速度を指数100とし、耐久限界速度がアップする方向(良方向)で指数100以上になるように算出する。

# [0038]



| コード村質       PK       PK       ナイロン ナイロン         コード村質       PK       PK       ナイロン ナイロン         コード村道       I670/2       1670/2       1400/2       1400/2         コーティ       M100 (MPa)       3.0       5.0       2.0       3.0         ブゴム       反発弾性率(%)       70       72       60       70         ・層端部迫出し量(指数)       182       195       100       101 |    |        |                                       |        | 1 - 1  |        |        | い林垣    |        |        |
|---|----|--------|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| コード<br>コーディ<br>ングゴム<br>ト層端部   |    |        |                                       | 美加     | 16/91  |        |        | で表が    |        |        |
| コード ブーディ グゴム  |    |        |                                       | -      | 2      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
| コード フーディ / グゴム / 優端部  |    |        | コード材質                                 | PK     | PK     | ナイロン   | ナイロン   | PK     | PK     | PK.    |
| ユーディ<br>ノグゴム<br>ト層端部  | ゴム |        | コード嫌光(dtov)                           | 1670/2 | 1670/2 | 1400/2 | 1400/2 | 1670/2 | 1670/2 | 1670/2 |
| - イガゴム 反発弾性率(%) 70 72 60 70 - 18端部迫出し量(指数) 182 195 100 101 101 101 101 101 101 101 101 10   | 付き | 1      | M. C. (MPa)                           | 3.0    | 5.0    | 2.0    | 3.0    | 20     | 3.0    | 6.0    |
| 182 195 100 101   | 资新 | ノブゴム   | P   P   P   P   P   P   P   P   P   P |        | 72     | 09     | 22     | 09     | 55     | 65     |
| 00  | 1  | 7. 医左侧 | 治田,量(指数)                              |        | 195    | 100    | 101    | 170    | 181    | 200    |
| 106 001 801   |    | 4SPK7A | ア ( 指数 )                              | 135    | 158    | 100    | 86     | 105    | 104    | 103    |

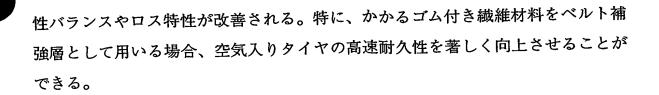
# [0039]

表1に示すように、実施例1及び2のベルト補強層は、いずれも、乗用車用タイヤ (PSR) に適用する場合、比較例 $1\sim5$ のものよりも著しく高い高速耐久性を提供する。

# [0040]

# 【発明の効果】

本発明によれば、高弾性率かつ高ロスのPK繊維に、所定の高弾性率かつ低ロスのコーティングゴムを被覆するので、ゴム付き繊維材料のPK繊維/ゴムの剛



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 ポリケトンの繊維とそれを被覆するコーティングゴムとの間の剛性 バランスやロス特性等を適正化する。

【解決手段】 空気入りタイヤのベルト補強層に用いられるゴム付き繊維材料であって、前記ゴム付き繊維材料が

下記式(I):

【化1】

$$\begin{array}{c|c} \hline & C & -A & \hline \\ & O & \end{array} \qquad --- \qquad (I)$$

(式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の部分であり、各繰り返し単位において同一でも異なっていてもよい)

で表される繰り返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラスを有しており、前記コーティングゴムが60%以上の反発弾性率を有することを特徴とするゴム付き繊維材料に係るものである。また、かかるゴム付き繊維材料からなるベルト補強層を備える空気入りタイヤに係るものである。

【選択図】

なし

特願2003-098866

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月27日

[理由] 新規登録

東京都中央区京橋1丁目10番1号

株式会社ブリヂストン